



AUSLEGESCHRIFT

1235 577

Int. Cl.: C 08 g

Deutsche Kl.: 39 b - 22/04

Nummer: 1 235 577

Aktenzeichen: Sch 36017 IV c/39 b

Anmeldetag: 27. Oktober 1964

Auslegetag: 2. März 1967

1

Durch Reaktion von Diaminen mit Kohlensäure unter Druck, durch Umsetzung von Diaminen mit Phosgen, Kohlensäureestern oder Diimidazolyldicarbonyl bzw. durch Polykondensation von Diaminen mit Harnstoff können in bekannter, hier nicht beanspruchter Weise linear gebaute, thermoplastische Polyharnstoffe oder Copolyharnstoffe hergestellt werden. Diese thermoplastischen Polyharnstoffe besitzen periodisch wiederkehrende Harnstoffgruppierungen innerhalb der Hauptvalenzkette. Sie unterscheiden sich völlig in ihrem chemischen Aufbau, in ihrem Verhalten, in ihren Eigenschaften und in ihren Anwendungsgebieten von solchen blockcopolymeren Polyäther- oder Polyesterurethanen, die außer einer großen Zahl von Äther, Ester- bzw. Urethanbindungen zusätzlich in direkter Nachbarschaft zu einem aromatischen Kern noch eine Harnstoffbindung oder harnstoffähnliche Bindung aufweisen.

Die thermoplastischen Polyharnstoffe unterscheiden sich infolge ihrer NH—CO—NH-Bindung in chemischer Hinsicht und im reaktiven Verhalten auch weitgehend von den bekannten Polyamiden. Im thermischen Dissoziationsgleichgewicht spalten die Polyharnstoffe bereits in Abwesenheit von Wasser zu Isocyanat und der Aminkomponente bzw. Ammoniak auf, während die Polyamide in Gegenwart von Wasser zu Carbonsäure und Aminkomponente bzw. Lactamkomponente aufspalten.

Die linearen Polyharnstoffe besitzen eine Reihe von interessanten Eigenschaftskombinationen, wie z. B. absolute Hydrolysenbeständigkeit im alkalischen und sauren Milieu, eine allgemein gute Chemikalienbeständigkeit, gute mechanische und elektrische Werte, eine relativ geringe Feuchtigkeitsaufnahme und eine ausgeprägt starke Haftfestigkeit auf anderen Werkstoffunterlagen. Dadurch erschließen sie im Spritzguß-, Extrusions-, Blas- oder Wirbelsintersektor neue Anwendungsbereiche.

Für eine Reihe von Anwendungsgebieten dieser linearen Polyharnstoffe hat sich die nicht immer genügende Stabilität gegenüber dem Einfluß von Licht und Wärme, insbesondere in Gegenwart von Sauerstoff oder Luft, und die damit verbundene allmähliche Vergilbung als nicht tragbar erwiesen.

In der deutschen Auslegeschrift 1 142 696 ist bereits ein Verfahren zum Stabilisieren der Schmelzviskosität von linearen Carbonamidgruppen aufweisenden Polykondensaten durch eine Kombination von Phosphorsäure oder farblosen phosphorsauren Metallsalzen und von Alkancarbonensäuren, Alkandicarbonensäuren oder deren Alkali-, Erdalkali- oder Zinksalzen beschrieben

Verfahren zum Stabilisieren von linear gebauten thermoplastischen Polyharnstoffen

Anmelder:
Schering Aktiengesellschaft,
Berlin N 65, Müllerstr. 170/172

Als Erfinder benannt:
Dipl.-Chem. Dr. Rudolf Pasedag, Unna

2

worden. Dieses Verfahren ist jedoch ausschließlich für Polyamide belegt.

Infolge der oben geschilderten strukturellen Unterschiede zwischen Polyamiden und linearen Polyharnstoffen ist es nicht möglich, aus dieser zitierten Druckschrift sichere Rückschlüsse auf die Anwendbarkeit des bekannten Verfahrens auf die Stabilisierung von Polyharnstoffen zu ziehen. Zwischen der Stabilisierung der Schmelzviskosität im Polyamidsystem und der Stabilisierung gegen Einfluß von Licht und Wärme im Polyharnstoffsystem sind keine Zusammenhänge erkennbar. In Vergleichsversuchen konnte auch entsprechend gezeigt werden, daß bei Mitverwendung von z. B. Ca-Stearat in verschiedenen Kombinationen die Salze der Alkancarbonensäuren die Polyharnstoffe immer derart verändern, daß sie stark blasig werden und nicht mehr einwandfrei zu verarbeiten sind. Eine Kombination von Ca-Stearat—2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol—NaH₂PO₄ stabilisiert in keiner Weise und baut darüber hinaus den Polyharnstoff ab. Auch in Gegenwart von Stearinsäurehydrazid in dieser Kombination erfolgt eine starke Veränderung des Polyharnstoffs zur Blasigkeit.

Die deutsche Auslegeschrift 1 156 552 hat die Stabilisierung von Polyurethanharnstoffen mit Säurehydraziden zum Gegenstand. Hier lag die Aufgabe zugrunde, lichtbeständige Kunststoffe auf der Grundlage von aromatischen Polyisocyanaten herzustellen, nachdem es bereits bekannt war, relativ gut lichtbeständige Produkte zu erhalten, wenn man aliphatische Diisocyanate zum Aufbau der Kunststoffe verwendet. In den Polyurethanharnstoffen der deutschen Auslegeschrift 1 156 552 befindet sich die Harnstoffgruppierung unmittelbar an einem aromatischen Kern. Diese Verbindungen zeigen bekanntlich, besonders bei der Bestrahlung mit Lichtquellen mit einem hohen

709 517/587

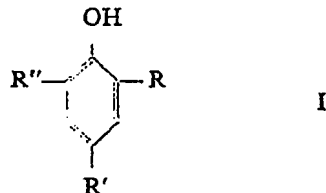
Anteil an UV-Strahlen, eine schnelle und starke Verfärbung nach Gelb bis Braun.

Während somit bei der deutschen Auslegeschrift 1 156 552 ausschließlich Polyurethanharnstoffe mit Arylharnstoffbindungen vorliegen, haben bei den thermoplastischen Polyharnstoffen, deren Stabilisierung Gegenstand der Erfindung ist, solche mit Arylharnstoffbindungen keine Bedeutung. Wegen der Besonderheiten der Stabilisierung von Kunststoffen auf Basis von aromatischen Isocyanaten lassen sich die Ergebnisse der deutschen Auslegeschrift 1 156 552 auch nicht ohne weiteres auf andere Systeme, wie z. B. die thermoplastischen Polyharnstoffe der Erfindung, übertragen.

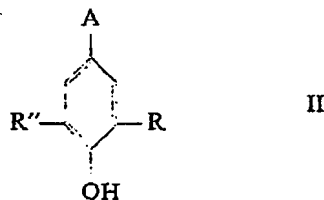
Im grundsätzlichen Unterschied zu der Erfindung wird von den Hydraziden der deutschen Auslegeschrift 1 156 552 gefordert, daß die $\text{NH}-\text{NH}_2$ -Gruppen in freier, chemisch nicht gebundener Form vorliegen. Die erfindungsgemäß verwendeten Säurehydrazide sind dagegen am Ende der Hauptvalenzkette chemisch gebunden, da sie zu jedem beliebigen Zeitpunkt der Polykondensation zugegeben werden können.

Es wurde nun ein Verfahren zum Stabilisieren von thermoplastischen, linear gebauten Poly- oder Copolyharnstoffen mit phenolischen Verbindungen gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß zum Stabilisieren eine Kombination von

- a) 0,05 bis 7 Gewichtsprozent eines aliphatischen Carbonsäurehydrazids,
- b) 0,01 bis 5 Gewichtsprozent einer Phenolverbindung der allgemeinen Formel I



in der R, R' und R'' ein Wasserstoffatom, eine OH-Gruppe, einen Alkyl-, eine Carboxy- oder einen Alkoxyrest bedeuten und R' oder R außerdem einen Phenylrest der Formel II



wobei A = Alkyliden und wobei R und R'' die gleiche Bedeutung wie oben haben, bedeuten können, und

- c) 0,01 bis 5 Gewichtsprozent eines Alkalidihydrogenphosphits verwendet wird.

Eine besonders günstige Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, daß in der Phenolverbindung der allgemeinen Formel I mindestens einer der Reste R, R' und R'' ein tertiärer Alkylrest ist.

Weitere vorteilhafte Ausführungsformen sind dadurch gekennzeichnet, daß als Phenolverbindung der allgemeinen Formel I 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol und daß als aliphatische Carbonsäurehydrazid Stearinsäurehydrazid verwendet werden.

In der Reihe der aliphatischen Carbonsäurehydrazide zeigt sich deutlich, daß die Wirkung mit der Kettenlänge ansteigt. So zeigt z. B. Acethydrazid eine noch nicht ausreichende Stabilisationswirkung. Carbonsäurehydrazide mit mehr als 6 C-Atomen dagegen stabilisieren bereits ausreichend. Da weiterhin die Verarbeitung der thermoplastischen Polyharnstoffe im allgemeinen aus der Schmelze und ihre Herstellung vielfach durch Schmelzkondensation bei Temperaturen über 200°C und zusätzlichem Vakuum von beispielsweise 1 mm erfolgt, ist es von besonderem Vorteil, Säurehydrazide zu verwenden, die bei den Herstellungs- bzw. Verarbeitungsbedingungen nichtflüchtig sind. Als besonders vorteilhaft geeignetes Säurehydrazid kann z. B. Stearinsäurehydrazid angesehen werden.

Wie der tabellarischen Aufstellung der Versuchsergebnisse zu entnehmen ist, zeigt die Verwendung der erfindungsgemäßen Kombination einen unerwarteten synergistischen Effekt, der darin zum Ausdruck kommt, daß weder Stearinsäurehydrazid und 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol noch Stearinsäurehydrazid und ein Alkalidihydrogenphosphit allein eine Wirkung zeigen, die der erfindungsgemäßen gleichkommt.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden aliphatischen Carbonsäurehydrazide haben den Vorteil, daß sie gleichzeitig als Kettenabbrecher dienen und damit als Viskositätsstabilisatoren wirken.

Es war sehr überraschend, daß gerade nur bei Verwendung von aliphatischen Carbonsäurehydraziden als Viskositätsstabilisatoren für Polyharnstoffe die stabilisierende Wirkung zusammen mit Phenolverbindungen der allgemeinen Formel I und einem Alkalidihydrogenphosphit auftritt. Bei der Viskositätsstabilisierung, beispielsweise eines Copolyharnstoffes aus 1 Mol eines Gemisches von 9- bzw. 10-Aminomethylstearylamin, 5 Mol Nonamethyldiamin und 6 Mol Harnstoff, konnte weder mit Stearinsäure noch mit N-Pelargonoylnonamethyldiamin als Viskositätsstabilisatoren bei zusätzlicher Verwendung von 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol und einem Alkalidihydrogenphosphit eine ausreichende Stabilisierung gegen Verfärbung festgestellt werden. Der gleiche Polyharnstoff konnte auch nicht mit Stearinsäurehydrazid allein stabilisiert werden.

Im allgemeinen sind nur geringe Mengen der Stabilisatoren erforderlich. Die optimalen Mengen an benötigtem Stabilisator hängen von der Temperatur und der Dauer der Temperatureinwirkung ab, der die Polyharnstoffe ausgesetzt werden. Alle Prozentangaben sind auf das Gewicht mit Bezug auf die Polyharnstoffe berechnet.

Die Carbonsäurehydrazide werden im allgemeinen mit 0,05 bis 7% zugesetzt. Ihr Zusatz wird, wie oben ausgeführt, durch die gewünschte Einstellung einer bestimmten Verarbeitungsschmelzviskosität bestimmt.

Der Zusatz der Phenolverbindung der allgemeinen Formel I macht sich bei der Messung der Stabilisierung ab 0,01% bemerkbar und findet infolge der dann störenden mechanischen Beeinflussung seine obere Grenze bei etwa 5%.

Das für die Mengenabgrenzung der verwendeten Phenolverbindung gesagte gilt auch analog für die

prozentuale Abgrenzung des Alkalidihydrogenphosphits von 0,01 bis 5%.

Bei erfindungsgemäßer Verwendung der Stabilisatorkombination in den angegebenen Grenzen bleiben die mechanischen, elektrischen und chemischen Eigenschaften der Polyharnstoffkunststoffe entweder absolut unverändert oder aber in völlig ausreichendem Maße erhalten. Ganz erheblich erweitert dagegen wird das Anwendungsgebiet der Polyharnstoffe hinsichtlich der maximalen Temperaturbelastbarkeit.

Die erfindungsgemäße Zugabe der Stabilisatorkombination gestaltet sich am einfachsten vor Beginn der Polykondensation zu dem Polykondensationsansatz. Sie können aber auch mit gleichem Erfolg zu einem beliebigen Zeitpunkt während der Polykondensation entweder zusammen oder einzeln und in beliebiger Reihenfolge zugesetzt werden. Ferner ist es ebenso möglich, sie den bereits fertigen Polykondensaten zuzumischen. Es ist auch möglich, einzelne Komponenten erst später dem fertigen Polykondensat zuzusetzen, während die übrigen Komponenten bereits während der Herstellung des Kunststoffes zugesetzt wurden.

Das Einarbeiten der Stabilisatorkombination auf Schneckenpressen, Kalandern oder Knetern bereitet keinerlei Schwierigkeiten, ebensowenig das Zumischen zu Polyharnstoffpulvern. Gegebenenfalls können die Stabilisatoren auch in Form ihrer Lösungen in geeigneten organischen Lösungsmitteln zugesetzt werden. In manchen Fällen kann es zweckmäßig sein, nicht die Stabilisatorkombination selbst, sondern ein mit dieser angereichertes Polykondensat zuzumischen.

Außer der erfindungsgemäß verwendeten Stabilisatorkombination können den Poly- oder Copolyharnstoffen noch andere Zusatzstoffe, wie Pigmente, Füllstoffe oder UV-Stabilisatoren, zugesetzt werden.

Die stabilisierende Wirkung der verschiedenen Zusätze kann am besten vergleichend beobachtet werden, indem die Poly- oder Copolyharnstoffe in Form von Granulat, Folien oder Formkörpern für Testzwecke an der Luft bei 120°C einer Behandlung ausgesetzt werden. Unter diesen Bedingungen erfolgt im allgemeinen eine genügende Differenzierung bereits nach 100 Stunden Beobachtungszeit, wobei Polyharnstoffe ohne wirksame Stabilisatoren eine zunehmend braune Verfärbung aufweisen. Die Versuchsergebnisse bei verschiedenen Polyharnstoffen mit dem erfindungsgemäßen Zusatz sind in Tabelle I und Ergebnisse von Vergleichsversuchen mit verschiedenen anderen Zusätzen sind in Tabelle II aufgeführt. Hierbei wurde als Kriterium die Verfärbung an der Luft bei 120°C nach 25 und nach 100 Stunden verwendet.

Infolge der grundsätzlich jeweils verschiedenen Licht- und Hitzebeständigkeit der Polyharnstoffe auf Basis verschiedener Diamine kann die Dauer der Stabilisierung gegenüber Verfärbung jeweils verschieden sein. Es kann den Tabellen I und II aber mühelos entnommen werden, daß bei den verschiedenen Copolyharnstoffen die erfindungsgemäß verwendete Stabilisatorkombination immer überlegen ist.

Parallel zu der stabilisierenden Wirkung der erfindungsgemäß verwendeten Kombination gegen Verfärbung in der Hitze ist die Vergilbung der Polyharnstoffe bei Raumtemperatur unter dem Einfluß von Licht völlig zurückgedrängt.

Die zu stabilisierenden linear gebauten, thermoplastischen Poly- oder Copolyharnstoffe können in ihrer Hauptvalenzkette aus den verschiedenartigsten

Diaminen aufgebaut sein. Als solche Diamine kommen z. B. in Betracht: aliphatische gradkettige Diamine mit mindestens 3 C-Atomen zwischen den Stickstoffatomen, wie z. B. Hexamethylen-, Nonamethylen- oder Dodecamethylen-diamin, an der C-Kette substituierte diprimäre aliphatische Diamine, wie z. B. 9- oder 10-Aminomethylstearylamin, 9- oder 10-Aminostearylamin, Diphenylhexamethylen-diamin, cycloaliphatische Diamine, wie 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, Cyclohexan-1,4-bis-methylamin, durch Heteroatome, wie Sauerstoff oder Schwefel, unterbrochene aliphatische Diamine, wie 1,2-Bis-(3-aminopropoxy)-äthan, 1,2-Bis-(3-aminopropoxy)-propan oder Bis-(3-aminopropyl)-sulfid, araliphatische Diamine, wie m- oder p-Xylylendiamin, oder am Stickstoff substituierte aliphatische Diamine, wie N-Nonyl-1,3-propyldiamin, N-Cyclohexyl-1,3-propyldiamin, N-Hexyl-1,3-propyldiamin oder 9,9-Bis-(3-aminopropyl)-fluoren.

Die hier nicht beanspruchte Herstellung der linearen Polyharnstoffe kann in bekannter Weise, z. B. durch Schmelzkondensation der entsprechenden Diamine mit Harnstoff oder Harnstoffverbindungen oder durch Polykondensation in geeigneten Lösungsmitteln, wie m-Kresol, durch Reaktion der Diamine mit Kohlensäure unter Druck, durch Umsetzung der Diamine mit Kohlenoxysulfid oder durch Kondensation der Diamine mit Phosgen, Kohlensäureestern oder Diimidazolylcarbonyl nach dem Grenzflächenpolykondensationsverfahren oder in Lösung erfolgen. Das jeweils angewandte Herstellungsverfahren der linearen Polyharnstoffe beeinflusst die Wirksamkeit der erfindungsgemäß verwendeten Stabilisatorkombination in bekannter Weise.

Die erfindungsgemäß stabilisierten Polyharnstoffe können einen stark erweiterten Anwendungsbereich im Spritzguß-, Extrusions-, Blas-, Monofil-, Faser-, Folien- oder Wirbelsintersektor finden.

In den nachfolgenden Beispielen bedeutet η_r die relative Viskosität einer 1%igen Lösung des jeweiligen Polyharnstoffs in m-Kresol bei 25°C und η_0 die grundmolare Viskositätszahl, die durch den Ausdruck

$$\left| \frac{\eta_r - 1}{c} \right| (c \rightarrow \text{Null})$$

gegeben ist, wobei c die Konzentration des Polykondensats in Gramm je 100 ccm Lösung bedeutet.

Beispiel 1a

16,0 kg Nonamethylen-diamin der Aminzahl 700 (= 100 Mol), 5,96 kg eines Gemisches aus 9- und 10-Aminomethylstearylamin der Aminzahl 375 (= 20 Mol), 7,2 kg Harnstoff (= 120 Mol), 159,0 g Stearinsäurehydrazid, 25,2 g 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol und 25,2 g Natriumdihydrogenphosphit werden vermischt und unter einer Atmosphäre von Reinstickstoff in einem VA-Gefäß unter Rühren auf 130°C erhitzt, wobei Ammoniakentwicklung erfolgt. Diese läßt nach 210 Minuten Reaktionszeit nach und der Kondensationstopf wird auf 240°C erhitzt, wobei erneute Ammoniakentwicklung einsetzt und die Schmelze langsam viskos wird. Nach 110 Minuten Reaktionszeit bei 240°C wird die Temperatur auf

230°C zurückgenommen und innerhalb von 1 Stunde ein Vakuum von 3 mm Quecksilber angelegt, das noch 30 Minuten voll aufrechterhalten wird. Es wird ein glasklarer Copolyharnstoff mit einer Lösungsviskosität $\eta_l = 3,4$ und $\eta = 2,0$ ausgepreßt. Die Zusätze beeinflussen die Transparenz des Copolyharnstoffs in keiner Weise. Dieser Copolyharnstoff wurde als erfindungsgemäß stabilisierter Polyharnstoff für die vergleichenden Messungen verwendet.

Beispiel 1b

16,05 kg Nonamethyldiamin der Aminzahl 700 (= 100 Mol), 5,96 kg eines Gemisches aus 9- und 10-Aminomethylstearylamin der Aminzahl 375 (= 20 Mol) und 7,2 kg Harnstoff (= 120 Mol) werden vermischt und unter einer Atmosphäre von Reinstickstoff in einem VA-Gefäß unter Rühren auf 130°C erhitzt. Wie im Beispiel 1a wird nach 210 Minuten die Temperatur auf 240°C erhöht und dort 110 Minuten belassen. Nach dieser Zeit läßt die Ammoniakentwicklung nach. Mittels einer geeigneten Vorrichtung werden nunmehr unter Stickstoff 159,0 g Stearinsäurehydrazid, 25,2 g 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol und 25,2 g Natriumdihydrogenphosphit dem Polykondensat unter Rühren zugesetzt. Nach Einrühren von 10 Minuten wird das Polykondensat bei 230°C 1 Stunde einem ansteigenden Vakuum bis zu 3 mm ausgesetzt, das weitere 30 Minuten aufrechterhalten wird. Es können 24 kg eines Copolyharnstoffs ausgepreßt werden, der sich in den Viskositäts- und Stabilitätseigenschaften nicht von dem Copolyharnstoff des Beispiels 1a unterscheidet.

In Tabelle I ist die Wirkung einer erfindungsgemäßen Stabilisatormischung an verschiedenen zusammengesetzten Copolyharnstoffen aufgeführt.

In Tabelle II sind eine Reihe von Vergleichsversuchen wiedergegeben.

Die in den Tabellen genannten Polyharnstoffe sind folgendermaßen aufgebaut:

A = Polyharnstoff aus 1 Mol Gemisch 9- bzw. 10-Aminomethylstearylamin, 5 Mol Nonamethyldiamin, 6 Mol Harnstoff.

B = Polyharnstoff aus 1 Mol Nonamethyldiamin, 1 Mol Harnstoff.

C = Polyharnstoff aus 4 Mol Nonamethyldiamin, 1 Mol Gemisch 9- bzw. 10-Aminomethylstearylamin, 1 Mol 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 6 Mol Harnstoff.

D = Polyharnstoff aus 5 Mol Nonamethyldiamin, 1 Mol Gemisch 9- bzw. 10-Aminomethylstearylamin, 2 Mol Cyclohexan-1,4-bis-methylamin, 8 Mol Harnstoff.

E = Polyharnstoff aus 2 Mol 9,9-Bis-(3-amino-propyl)-fluoren, 1 Mol Nonamethyldiamin, 1 Mol Hexamethyldiamin, 4 Mol Harnstoff.

F = Polyharnstoff aus 1 Mol 1,2-Bis-(3-amino-propoxy)-äthan, 1 Mol Hexamethyldiamin, 2 Mol Harnstoff.

G = Polyharnstoff aus 1 Mol 1,2-Bis-(3-amino-propoxy)-propan, 1 Mol 9,9-Bis-(3-amino-propyl)-fluoren, 2 Mol Harnstoff.

H = Polyharnstoff aus 1 Mol 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 1 Mol Gemisch aus 9- bzw. 10-Aminomethylstearylamin, 2 Mol Harnstoff.

Tabelle I

Polyharnstoffe, stabilisiert mit

- 0,6 % Stearinsäurehydrazid,
0,1 % 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol.
0,1 % NaH_2PO_3 .

Beispiel	Polyharnstoff	η_0	η_l	Farbe des Polyharnstoffs nach Erhitzen an der Luft bei 120°C	
				nach 25 Stunden	nach 100 Stunden
1a	A	2,0	3,4	farblos	farblos
1b	A	2,0	3,4	farblos	farblos
2	B	0,9	2,2	farblos	farblos
3	C	2,6	4,0	farblos	farblos
4	D	1,7	3,4	farblos	farblos
5	E	2,1	3,5	farblos	schwach gelblich
6	F	1,3	2,7	farblos	farblos
7	G	1,2	2,6	farblos	schwach gelblich
8	H	2,1	3,5	farblos	farblos

Tabelle II

Polyharnstoff A, stabilisiert mit

- 0,6 % Stearinsäurehydrazid,
0,1 % NaH_2PO_3 ,
0,1 % der genannten phenolischen Komponenten.
 $\eta_0 = 2,0$; $\eta_l = 3,4$.

Beispiel	Phenolische Komponente	Farbe des Polyharnstoffs nach Erhitzen an der Luft bei 120°C	
		nach 25 Stunden	nach 100 Stunden
9	2-Methyl-4-tert.-hexyl-phenol	farblos	farblos
10	p-tert.-Butyl-phenol	farblos	farblos
11	2-Benzyl-4-methyl-6-tert.-butyl-phenol	farblos	gelblich
12	2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-tert.-butyl-phenol)	farblos	gelblich

Tabelle III
Vergleichsversuche

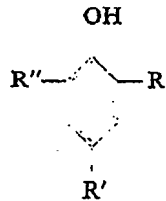
Nr.	Polyharnstoff	η_0	η_l	Zusätze in Gewichtsprozent, bezogen auf Polyharnstoff				Farbe des Polyharnstoffs nach Erhitzen an der Luft bei 120°C		Bemerkungen
				Viskositätsstabilisator	Ca-Stearat	2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol	NaH ₂ PO ₃	nach 25 Stunden	nach 100 Stunden	
1	A	2,0	3,4	0,6% Stearinsäurehydrazid	—	—	0,1	gelb	hellbraun	
2	A	2,0	3,4	0,6% desgl.	0,1	—	0,1	gelb	hellbraun	bei Herstellung und Verarbeitung stark blasig
3	A	2,0	3,4	0,6% desgl.	—	—	—	gelbbraun	braun	
4	A	2,0	3,4	0,6% desgl.	—	0,1	—	gelb	hellbraun	
5	A	2,0	3,4	0,6% desgl.	0,1	0,1	0,1	farblos	farblos	bei Herstellung und Verarbeitung stark blasig
6	A	2,0	3,4	0,15% Acet-hydrazid	—	—	—	braun	braun	
7	A	2,0	3,4	0,15% desgl.	—	—	0,1	gelblich	bräunlich	
8	A	2,0	3,4	0,15% desgl.	—	0,1	—	bräunlich	braun	
9	A	2,0	3,4	0,15% desgl.	—	0,1	0,1	schwach gelblich	bräunlich	
10	A	1,9	3,3	ohne	—	0,45	0,2	braun	braun	
11	A	1,9	3,3	ohne	0,2	0,45	0,2	braun	braun	bei Herstellung und Verarbeitung stark blasig
12	A	1,3	2,7	0,6% Stearinsäure	—	0,1	0,1	farblos	gelb	
13	A	1,3	2,7	0,6% desgl.	—	—	—	gelb	braun	
14	A	1,7	3,0	0,6% N-Pelargonoylnonamethylen-diamin	—	0,1	0,1	gelblich	bräunlich	
15	A	1,7	3,0	0,6% desgl.	0,1	0,1	0,1	gelblich	bräunlich	bei Herstellung und Verarbeitung stark blasig
16	A	1,7	3,0	0,6% desgl.	—	0,1	—	gelb	braun	
17	B	0,9	2,2	0,6% Stearinsäurehydrazid	—	—	—	gelb	schwach bräunlich	
18	C	2,6	4,0	0,6% desgl.	—	0,1	—	gelbbraun	braun	
19	D	1,7	3,4	0,6% desgl.	—	0,1	—	gelb	braun	
20	E	2,1	3,5	0,6% desgl.	—	—	—	hellgelb	gelb	
21	F	1,3	2,7	0,6% desgl.	—	—	—	gelbbraun	braun	
22	G	1,2	2,6	0,6% desgl.	—	—	—	gelb	hellbraun	
23	H	2,1	3,5	0,6% desgl.	—	—	—	gelb	braun	

11

Patentanspruch:

Verfahren zum Stabilisieren von thermoplastischen, linear gebauten Poly- oder Copolyharnstoffen mit phenolischen Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß zum Stabilisieren eine Kombination von

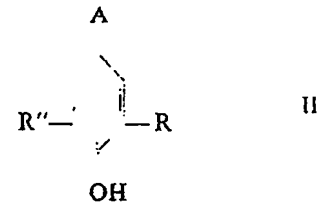
- a) 0,05 bis 7 Gewichtsprozent eines aliphatischen Carbonsäurehydrazids, 5
10
b) 0,01 bis 5 Gewichtsprozent einer Phenol-
verbindung der allgemeinen Formel I



in der R, R' und R'' ein Wasserstoffatom,

12

eine OH-Gruppe, einen Alkyl-, eine Carbalkoxy- oder einen Alkoxyrest bedeuten und R' oder R außerdem einen Phenylrest der Formel II



wobei A = Alkyliden und wobei R und R'' die gleiche Bedeutung wie oben haben, bedeuten können, und

- c) 0,01 bis 5 Gewichtsprozent eines Alkalidihydrogenphosphits
20 verwendet wird.

In Betracht gezogene Druckschriften:
Deutsche Auslegeschriften Nr. 1 154 017, 1 156 552.

Germany Examined Patent Application Publication

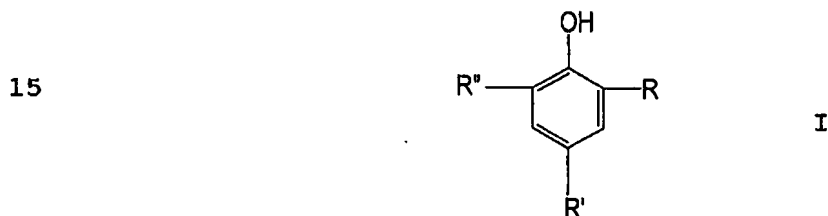
No. 1235577

What is claimed:

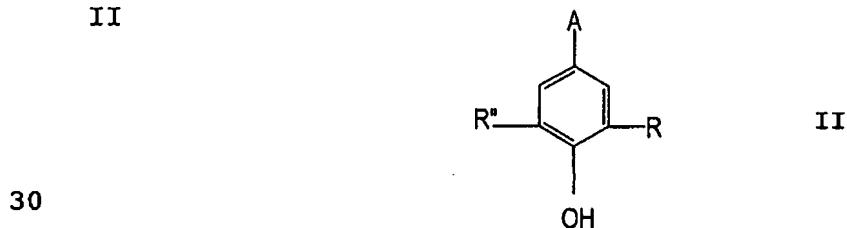
5 1. A method for stabilizing a thermoplastic linear polyurea or copolymer of urea with phenolic compounds, comprising using a combination of

a) 0.05 to 7% by weight of an aliphatic carboxylic acid hydrazide,

10 b) 0.01 to 5% by weight of a phenolic compound represented by the general formula I:



20 wherein R, R' and R'' represent hydrogen, an OH-group, an alkyl residue, a carbalkoxy-group or an alkoxy residue and R' or R may also represent a phenyl residue by the formula II



wherein A is an alkylidene and R and R'' have the same meaning as defined above, and

35 c) 0.01 to 5% by weight of an alkali dihydrogenphosphite.